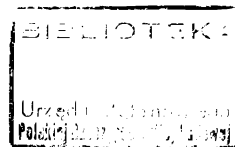


Cofc 69/02

URZĄD PATENTOWY



RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 19630.

Kl. 12 o, 11.

Invention Gesellschaft für Verwaltung und Verwertung
chemisch-technischer Patente G. m. b. H.
(Berlin, Niemcy).

Sposób katalitycznej estryfikacji jednokarboksylowych kwasów alifatycznych.

Zgłoszono 19 sierpnia 1932 r.

Udzielono 23 stycznia 1934 r.

Wiadomo, że do bezpośredniej estryfikacji wodnych roztworów kwasów organicznych stosuje się duży nadmiar alkoholu. Próbowano również pracować przy dużym nadmiarze kwasu, jednakże ten system pracy nie przyjął się w praktyce. W pierwszym z wymienionych przypadków rozdzielanie powstającej mieszaniny alkoholu i estru, w celu otrzymania estru o dużym stężeniu, daje się osiągnąć z trudnością nawet przy stosowaniu niskowrzących alkoholi. Gdy zaś stosuje się wysokowrzącą, słabo rozpuszczalną w wodzie alkoholę, jak alkohol butylowy lub amylowy, to wówczas da się uzyskać jedynie niezupełne rozdzielanie.

Niniejszy wynalazek ma na celu bezpośrednie przeprowadzenie wodnych roztworów kwasów organicznych w estry o znacznym stężeniu nawet w razie stosowania wyższych, trudno rozpuszczalnych w wodzie alkoholi. W sposobie według wynalazku estryfikację przeprowadza się w dwóch kolejnych, związanych ze sobą, ale przebiegających niezależnie od siebie, fazach roboczych, przyczem warunki pracy dobiera się tak, że w jednej fazie pracuje się z nadmiarem alkoholu („faza nadmiaru alkoholu”), a w drugiej — z nadmiarem kwasu („faza nadmiaru kwasu”). Kwas niezużyty w fazie pracy z nadmiarem kwasu zostaje przeprowadzony do fazy pracy

z nadmiarem alkoholu, gdzie zostaje praktycznie całkowicie zestryfikowany. Niezużyta przytem część alkoholu, zmieszana z utworzonym estrem, zostaje przeprowadzona do fazy nadmiaru kwasu i tam praktycznie całkowicie zestryfikowana.

W fazie nadmiaru alkoholu w znany sposób przepływa rozcieńczony kwas organiczny (np. fermentacyjny kwas octowy) wraz z kwasem siarkowym lub innym katalizatorem przez kolumnę zgóry wdół i zostaje całkowicie praktycznie zestryfikowany przez unoszące się w nadmiarze od dołu ku górze pary alkoholu. Wyphywająca z górnej części kolumny mieszanina par alkoholu, estru i wody przechodzi do fazy nadmiaru kwasu. Mieszaninę przepuszcza się przez drugą kolumnę, przez którą w kierunku przeciwnym spływa zgóry rozcieńczony kwas organiczny. Alkohol zawarty w płynącej ku górze mieszaninie par zostaje przytem praktycznie całkowicie zestryfikowany przez doprowadzany w nadmiarze kwas. Wyphywająca z górnej części tej kolumny dwuskładnikowa mieszanina par, składająca się w zasadzie z estru i wody zostaje skroplona bezpośrednio albo po uprzednim przeprowadzeniu przez krótką kolumnę zobojętniającą, zasilaną rozcieńczonym roztworem octanu sodowego lub alkaliów. Zebrany w dolnej części kolumny nadmiar kwasu stosuje się do zasilania kolumny, pracującej z nadmiarem alkoholu, i tak dalej.

Do estryfikacji rozpuszczalnych w wodzie alkoholi można stosować dowolny nadmiar alkoholu, należy jedynie pamiętać, aby ten zbyt wielki nadmiar alkoholu został odpowiednio zmniejszony przed wprowadzeniem go do fazy nadmiaru kwasu. Można to osiągnąć np. przez zastosowanie pośredniej kolumny, zasilanej ciepłą wodą. Przez odpowiednie uregulowanie przepływu par, zawierających ester i zbyt bogatych w alkohol, przez wspomnianą pośrednią kolumnę, zasilaną spływającą

wdół ciepłą wodą, można z łatwością uzyskać mieszaninę par o dowolnie zmniejszonej zawartości alkoholu, względnie o dowolnie dużym stężeniu estru (prawie do 60—90%). Ilość i temperaturę przemywającej wody reguluje się w ten sposób, aby temperatura powstającego wodnego roztworu alkoholu była z jednej strony niższa od jego temperatury wrzenia, z drugiej zaś strony wyższa od temperatury wrzenia estru, względnie mieszaniny dwuskładnikowej estru i wody lub trójskładnikowej estru—wody—alkoholu. Wyphywająca z pośredniej kolumny mieszanina par przepływa do fazy nadmiaru kwasu, a wyphywający od dołu wodny alkohol zostaje skierowany zpowrotem do fazy nadmiaru alkoholu.

Jako ciecz przemywającą do pośredniej kolumny można stosować zamiast wody dowolny odpowiedni rozcieńczony roztwór soli, a nawet rozcieńczony kwas, używany do estryfikacji. W tym ostatnim przypadku z wyphywającej cieczy przemywającej odpędza się alkohol, a kwas stosuje do estryfikacji.

W razie przeróbki trudno rozpuszczalnych w wodzie alkoholi wyłącza się kolumnę pośrednią. Nadmiar alkoholu nie powinien przekraczać 100%. Mieszaninę par alkohol—woda—ester, wyphywającą z kolumny, pracującej z nadmiarem alkoholu, przeprowadza się bezpośrednio do kolumny, pracującej z nadmiarem kwasu, w której znaczniejsza część doprowadzonego alkoholu zostaje również zestryfikowana.

Jako katalizatory stosuje się używane zazwyczaj kwasy mineralne, czynne materiały o dużej powierzchni, służące do wypełnienia kolumn, albo też oba te czynniki razem.

Na rysunku przedstawiono schematycznie przykład wykonania urządzenia, służącego do przeprowadzenia sposobu według niniejszego wynalazku.

Przykład I. Ze zbiornika 12, przez rurę 27, przeprowadza się do kolumny 1 95%-owy alkohol metylowy, włączając jednocześnie ogrzewacze 14, 35, 36. Pary alkoholu metylowego przepływają przez rury 28 i 30 do przemywającej kolumny 4, do której doprowadza się ze zbiornika 10 przez rurę 23 ciepłą wodę o temperaturze około $40^{\circ} + 50^{\circ}\text{C}$. Ciepła woda skrapla pary alkoholu metylowego, względnie je rozpuszcza, przyczem roztwór wodny przepływa przez rurę 31 do kotła 2, w którym alkohol zostaje ponownie odparowany. Ilość alkoholu metylowego, znajdującego się w obiegu i tworzącego następnie stały nadmiar, oblicza się tak, aby była ona czterokrotnie większa od tej ilości alkoholu metylowego, która jest równoważna ilości kwasu, doprowadzanej w jednostce czasu do kolumny. Po uzyskaniu takiego stanu rozpoczyna się uregulowane doprowadzanie kwasu ze zbiornika 3. Tym kwasem jest $30 + 40\%$ -owy kwas octowy, zmieszany z kwasem siarkowym w takim stosunku, że 1 kg absolutnego kwasu octowego zawiera około $0,25 + 0,50$ kg kwasu siarkowego o ciężarze właściwym 1,53. Jednocześnie z rozpoczęciem doprowadzania kwasu nastawia się kurek zbiornika 12 z alkoholem metylowym w ten sposób, aby od tej chwili ilość alkoholu metylowego, dopływająca w jednostce czasu do kolumny 1, była $1,2 + 1,3$ -krotnie większa od tej ilości alkoholu metylowego, która jest równoważna ilości kwasu octowego, wprowadzanego w jednostkę czasu do układu w postaci rozcieńczonego kwasu octowego. Mieszanina kwasów, płynąca ze zbiornika 8, przepływa kolejno przez płaszczyznę chłodnicy 6, wymiennik ciepła 13, kolumny 3 i 7 i dostaje się przez rurę 34 do górnej części kolumny estryfikacyjnej 1 w temperaturze wyższej od temperatury wrzenia octanu metylu. Podczas spływania mieszaniny kwasów w dół zawarty w niej kwas organiczny zostaje przemieniony w octan metylu, który

opuszcza z nadmiarem alkoholu metylowego kolumnę 1 w postaci pary przez rurę 28. Kwas siarkowy, rozcieńczony i pozbawiony już kwasu octowego, zostaje doprowadzony do kotła 2, gdzie zostaje pozbawiony alkoholu, i opuszcza układ przez rurę 32, wymiennik ciepła 13 i rurę 33. Mieszanina par estru i alkoholu przepływa rurą 28 do przemywającej kolumny 4. Ciepła woda, doprowadzana ze zbiornika 10, wymywa pożądaną część nadmiaru alkoholu z mieszaniny par, przyczem wodny alkohol przepływa zpowrotem przez rurę 31 do kotła 2 do odpędzania alkoholu, a mieszanina par, składająca się z octanu metylu i resztek alkoholu metylowego, przepływa przez rurę 24 do kolumny estryfikacyjnej 3, w której alkohol metylowy zostaje również przeprowadzony w ester przez nadmiar kwasu, płynącego zgóry w dół. Mieszanina kwasów, zbierająca się w dolnej części kolumny 3 i zawierająca alkohol, przepływa rurą 25 do kolumny 7, skąd alkohol przeprowadza się rurą 26 do dolnej części kolumny 1, a kwas — rurą 34 do górnej części tejże kolumny. Pary octanu metylu, płynące z górnej części kolumny 3 przez rurę 19 i zawierające nieco wolnego kwasu, zostają przemyte w zubożniającej kolumnie 5 $1 + 2\%$ -wym ciepłym roztworem octanu potasu, dopływającego ze zbiornika 9, następnie skraplają się w chłodnicy 6 i wypływają przez wylot 16.

Kwas siarkowy może również dopływać bezpośrednio ze zbiornika 11 do kolumny 1, przyczem ze zbiornika 8 doprowadza się tylko rozcieńczony kwas octowy.

Przykład II. Zbiornik 8 zawiera mieszaninę 10%-owego kwasu octowego i kwasu siarkowego, przyczem na każde 100 kg 10%-owego kwasu octowego przypada $10 + 30$ kg kwasu siarkowego o ciężarze właściwym 1,53. Zbiornik 12 zawiera 96%-owy alkohol metylowy. Nadmiar alkoholu, utrzymywany w obiegu, jest $6 + 8$ -krotnie większy od stale doprowadzanej ilości al-

koholu, 1,1 — 1,3-krotnie większej od ilości obliczonej jako równoważnej. Temperatura wody przemywającej w pośredniej kolumnie 4 oraz temperatura rozcieńczonego roztworu octanu potasu w zobojętniającej kolumnie 5 wynosi około 75 — 80°. Poza ten sposób jest identyczny z opisanym w przykładzie I.

Przykład III. Zbiornik 8 zawiera mieszaninę 10%-owego kwasu octowego i kwasu siarkowego, jak w przykładzie II. Zbiornik 12 zawiera 98%-owy normalny alkohol butylowy, który tworzy w układzie kolumn w 92° dwuskładnikową mieszaninę par o zawartości 57% alkoholu butylowego i 43% wody. Nadmiar alkoholu butylowego nie utrzymuje się w obiegu, natomiast zamiast tego doprowadza się w jednostkę czasu do kolumny 1 ilość alkoholu butylowego 1,5 ÷ 2-krotnie większą od tej ilości alkoholu butylowego, która jest równoważna z ilością kwasu octowego, dopływającego do kolumny 1 w jednostce czasu. Mieszanina par octanu butylu, alkoholu butylowego i wody, która opuszcza w temperaturze 89°—92°C górną część kolumny 1, przepływa przez rury 28, 29, 24 bezpośrednio do kolumny estryfikacyjnej 3, gdzie pod wpływem znajdującego się w niej nadmiaru kwasu octowego znacznie większa część alkoholu butylowego zostaje również przemieniona w octan butylu, tak, iż gotowy produkt, otrzymywany u wylotu 16 po oddzieleniu porwanej wody, stanowi 85 ÷ 95%-owy octan butylu. Również i w tym przypadku można doprowadzać kwas siarkowy do kolumny 1 bezpośrednio ze zbiornika 11.

Przykład IV. Zbiornik 8 zawiera mieszaninę 10%-owego kwasu masłowego i kwasu siarkowego. Na każde 100 kg 10%-owego kwasu masłowego stosuje się 10 ÷ 30 kg kwasu siarkowego o ciężarze właściwym 1,53. Zbiornik 12 zawiera 96%-owy alkohol etylowy. W obiegu utrzymuje się alkohol w ilości 6 ÷ 8-krotnie większej od ilości, którą się stale doprowadza, i która

jest 1 ÷ 1,1-krotnie większa od ilości alkoholu, równoważnej doprowadzanej ilości kwasu. Kwas masłowy, przepływający przez kolumnę estryfikacyjną 1, zostaje przemieniony pod wpływem znacznego nadmiaru alkoholu w masłan etylu, który wraz z nadmiarem alkoholu opuszcza kolumnę 1 jako trójskładnikowa mieszanina, wrząca w granicach 86° ÷ 88° (o składzie 51% masłanu butylu, 43% alkoholu etylowego i 6% wody). Trójskładnikowa mieszanina, zawierająca nadmiar alkoholu, opuszcza kolumnę 1 i przepływa do kolumny przemywającej 4, w której zostaje przemita w temperaturze 80° ÷ 90°, podobnie jak w przykładzie I. Po wymyciu większej części nadmiaru alkoholu masłan etylu opuszcza kolumnę 4 częściowo jako trójskładnikowa, w większej zaś części jako dwuskładnikowa mieszanina par (o składzie 78% estru, 22% wody), poczem traktuje się ją dalej, jak w poprzednich przykładach.

W podobny sposób, jak w powyższych przykładach, można również estryfikować i inne alifatyczne kwasy jednokarboksylowe, np. kwas mrówkowy, kwas propionowy, kwas walerjanowy i podobne.

Według tego sposobu można również otrzymywać estry o dowolnie wysokiej temperaturze wrzenia, pochodne wyższych alkoholi, jeśli temperatura wrzenia mieszanin dwuskładnikowych użytego alkoholu lub otrzymanego estru z wodą albo też ich wspólnych mieszanin, lub mieszanin trójskładnikowych alkoholi, estru i wody nie sięga 100° i przepływa przez kolumnę pod postacią pary poniżej temperatury wrzenia wody.

Zastrzeżenia patentowe.

1. Sposób katalitycznej estryfikacji jednokarboksylowych kwasów alifatycznych w mniej lub więcej stężonych wodnych roztworach, przy ogrzewaniu zapomo-

czą ciepłej wody i jednoczesnem oddzieleniu otrzymanego stężonego estru zapomocą nadmiaru alkoholu, przyczem temperatura wrzenia zastosowanego alkoholu, jak również otrzymanego zeń estru, nie dochodzi do 100°, względnie, przy zastosowaniu alkoholu wrzących powyżej 100° (np. alkohol butylowy), temperatura wrzenia dwuskładnikowej azeotropowej mieszaniny tego alkoholu, lub jego estru, z wodą oraz układu trójskładnikowego alkohol—ester—woda nie dochodzi do 100°, znamienny tem, że estryfikację przeprowadza się w dwóch następujących po sobie, lecz przebiegających niezależnie fazach roboczych, uskutecznianych w rozmaitych kolumnach, tak, że w pierwszej fazie pracuje się w znany sposób z nadmiarem alkoholu, a w drugiej — nadmiarem kwasu, przyczem mieszanina par z nadmiarem alkoholu z pierwszej fazy przechodzi do drugiej fazy celem całkowitego zestryfikowania, nadmiar zaś kwasu drugiej fazy przechodzi do fazy pierwszej.

2. Sposób według zastrz. 1, znamien-

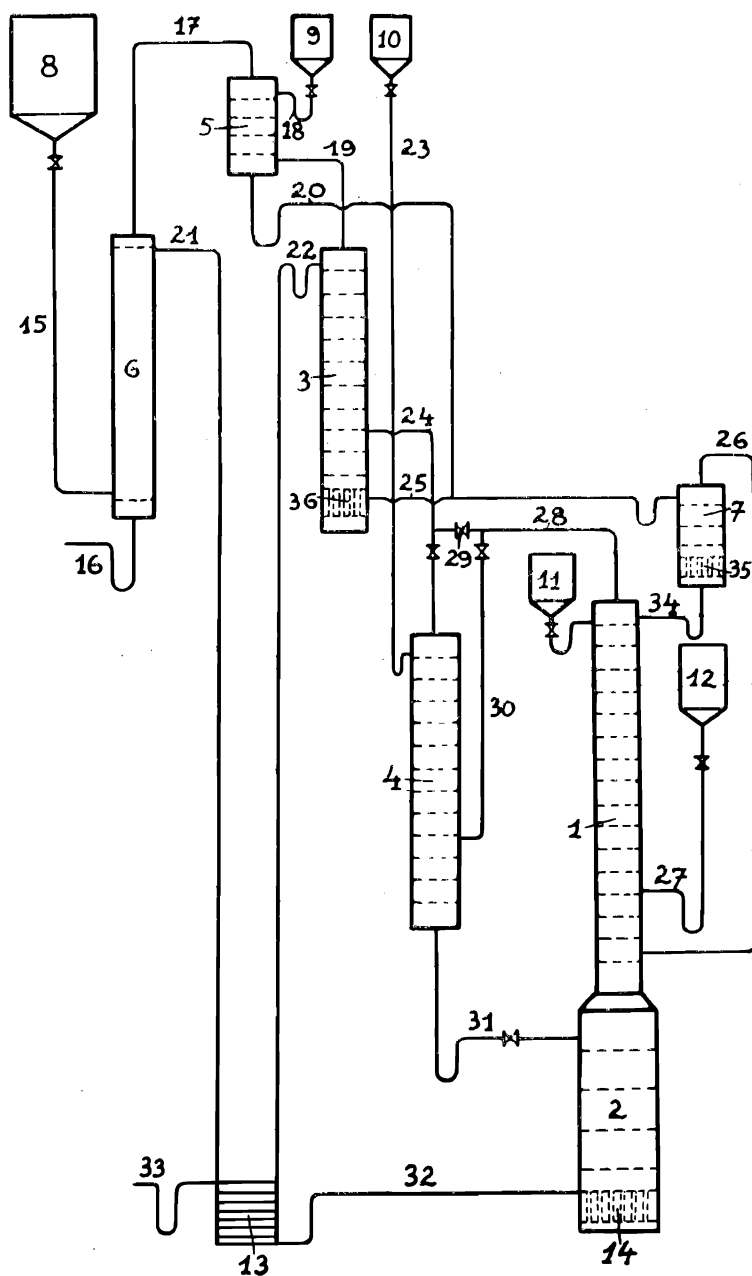
ny tem, że część nadmiaru alkoholu, zawartego w mieszaninie par, wypływającej z fazy stosowania nadmiaru alkoholu, wymywa się, przed doprowadzeniem tej mieszaniny do fazy stosowania nadmiaru kwasu, ciepłą wodą, przyczem temperatura tej wody jest wyższa od temperatury wrzenia estru, względnie mieszaniny dwuskładnikowej ester—woda, ale niższa od temperatury wrzenia tworzącego się wodnego roztworu alkoholu.

3. Odmiana sposobu według zastrz. 2, znamienna tem, że jako ciecz przemylająca, do usuwania nadmiaru alkoholu, stosuje się kwas podlegający estryfikacji, który przed estryfikacją uwalnia się od pochłoniętego przezeń alkoholu, skierowywanego oddzielnie do estryfikacji.

Invention Gesellschaft
für Verwaltung und Verwertung
chemisch-technischer Patente

G. m. b. H.

Zastępca: Inż. S. Pawlikowski,
rzecznik patentowy.



BIBLIOTEKA
Urząd Patentowy
Warszawa